

⑤ Int. Cl.

⑤ 日本分類

⑤ 日本國特許庁

⑤ 特許出願公告

O 07 c 87/56  
O 08 g 22/16  
O 08 g 41/00

16 D 21  
26(5) G 1  
26(5) G 111.3  
26(1) D 52

# 特 許 公 報

昭49—31980

④ 公告 昭和 49 年(1974)8 月 27 日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

④ 末端イソシアネートプレポリマー用ポリアミン  
硬化剤

① 特 願 昭 43-67540

② 出 願 昭 43(1968)9月19日

優先権主張 ③ 1967年9月19日 ③ アメリ  
カ国 ④ 668961

⑦ 発 明 者 ゲンサー・クルト・ヘツシエル  
アメリカ合衆国デラウェア州ウイ  
ルミントン・フォークウッズ・ドッ  
グウッドレイン 2007,

⑧ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ  
アス・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国デラウェア州ウイ  
ルミントン 98 マーケットストリ  
ート 1007

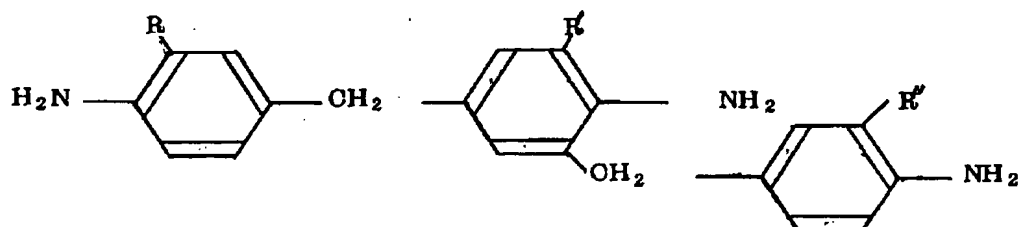
⑨ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外 1 名

## 発明の詳細な説明

本発明はアミン硬化剤の製造方法を提供するも  
のであり、それは、2クロルアニリンを含有して  
いるモノアミン反応物を鉍酸の存在下でホルムア  
ルデヒドと縮合させ、その際全アミン対ホルムア  
ルデヒドのモル比は1.35~2.0:1であり、そして凝

※鉍酸対モノアミン反応物のモル比は0.5~2.0:

1であり、そしてモノアミン反応物が、2-クロ  
ルアニリンが20モル%以上、0-トルイジンが  
80モル%以下であり、該0-トルイジンはアニ  
リンで一部置換されてもよく、且つ0-トルイジ  
ン対2-クロルアニリンのモル比が0.1~1対1  
であるものからなることを特徴とする末端イソシ  
アネートプレポリマー類に対して適度の反応性を  
持ち、特に塗装作業における使用に有用なアミン  
硬化剤の製造法からなっている。本発明の組成物  
は1又はそれ以上のジアミン類、関連したトリア  
ミン類及びそれより高次のポリアミン類を異つた  
割合で含む混合物であると信じられる。存在する  
ことが出来るジアミン類は4,4'-メチレンジアニ  
リン、4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)  
及び3-クロル-4,4'-ジアミノジフェニルメタ  
ンであり、さらに本発明に従つて、4,4'-メチレ  
ンビス(2-メチルアニリン)、3-クロル-3'-  
メチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン及び  
3-メチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンも  
存在することができる。トリアミン類は次の構造  
(但しR, R' 及び R'' は H, Cl 又はメチルである)  
を持つと信じられる。



これより高次のポリアミン類はトリアミン類に  
対して提案されたものに類似した構造を持つもの  
と信じられる。

組成物は下記の方法のいずれによつても作るこ  
とができる。好ましい方法においては、塩酸、硫

酸又は磷酸の如き鉍酸の存在下に2-クロルアニ  
リン又は2-クロルアニリンと0-トルイジンと  
の混合物中に水性のホルムアルデヒドを加える。  
この場合鉍酸としては前2者の如き強酸が好まし  
い。通常0.5~2モル、特に0.9~1.2モルの酸

をアミンの各モルに対して供給する。ホルムアルデヒドは混合物の温度が約50℃以下の温度において加えることが出来るが、それより高い温度、即ち100℃に近い温度も使用することが出来る。ホルムアルデヒド添加に次いで、反応塊1から数5時間約60℃～100℃の温度に加熱する。酸性の反応塊を中和し、有機物質を分離する。この点において未反応の2-クロルアニリンを水蒸気又は減圧蒸留によつて除去することが出来るが、或る種の好ましい混合物においてはこれは必要ではない。乾燥し、固体物質が存在する場合には濾過した後得られるジ-及びポリアミン類の混合物は好ましい製品である。他の方法においては、ホルムアルデヒドを鉍酸の存在下に約50℃以下の温度において、2-クロルアニリンに添加し、その後他方のアミンを加え、次いで混合物を60～100℃に加熱し、製品を前記と同様に分離することが出来る。両方法を実施するための詳細な操作は実施例によつて示す。

所望の性質を有する硬化剤を得るためには、2-クロルアニリン及び0-トリイジンの各モル比を調節することが大切である。アミン組成物中で使用される2-クロルアニリンの量が増加するにつれて、生成物はより高温で溶融してより速く結晶化する。10モル%より少ない量のトリイジンが使用され、そしてホルムアルデヒドに対する全モノアミンのモル比が約1.8～1.9又は2.0の範囲内であるとき、生成物は大量の4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)を含有しており、その結果それはより高温で溶融し、より速やかに結晶化し、そしてそれは純4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)からのものと反応性でわずかに異なっていない。この結果を補うために、0-トリイジンがアミンの組成物の10モル%より少ないときには、全アミン対ホルムアルデヒドのモル比は、約1.8を越えないように低く調節される。2-トリイジン対2-クロルアニリンのモル比が特定された範囲内で増加するにつれ、アミン混合物の反応性及びトリ-及びポリアミン類の濃度、及びその粘度は増加する。この結果、縮合生成物の粘度は増加する。0-トリイジン対2-クロルアニリンのモル比が大きくなればなるほど、結晶化の傾向及び結晶化速度は小さくなる。もしアミン組成物中で20モル%より少ない2-クロ

ルアニリンが使用されると、存在する0-トリイジンの相対的割合に依り、純4,4'-メチレンジアニリン、3-メチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン又は4,4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)からのものと反応性がわずかに異なる生成物が得られた。

2-クロルニトロベンゼンを普通の鉄又は水素還元することにより生成物を分別蒸留せずに直接得られる粗2-クロルアニリンを使用することはしばしば商業的に有利である。この代表的な方法は米国特許第3,073,865号で与えられている。このタイプ粗2-クロルアニリンは15%以上のアニリン及び約2%以下の還元過程中に生成される非揮発性タール状物質を含有している。全アミン対ホルムアルデヒドのモル比が2:1に近い場合において、2-クロルアニリンと2-トリイジンとの均等モルの混合物から製造される縮合生成物は、かなりの量の3-クロル-3'-メチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを含有している。3-クロル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンに富んだジアミン留分は相当する縮合生成物の真空蒸留により、融点77～79℃の結晶性物質として容易に得られ、ついで弱酸で分別抽出すると実質的に純粋な3-クロル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを得ることができる。融点は再結晶により82～83℃に上げることができる。約84～100℃の融点範囲を有する3-クロル-3'-メチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンに富んだジアミン留分が真空蒸留により得られる。両方の化合物はウレタンポリマーに対する有用な硬化剤であるが、本発明の他の硬化剤に比べ急速に結晶化するという欠点を持っている。

全アミン対ホルムアルデヒドのモル比が1.3以下に落ちると、縮合生成物は非常に高濃度のポリアミンを含有し、粘度が高くなりすぎて簡便な製造や実際の使用ができない。実際、ある種の目的、例えば鑄込成型可能なポリウレタンの製造には、この比は1.6より大きくすべきである。この比が2.0以上の場合には縮合生成物中でジアミン類が支配的であり、そして急速な結晶化を防ぐために十分なトリ-及びポリアミン類が存在しない。

2-クロルアニリンに対する0-トリイジンのモル比0.1～1.0を使用すると好ましい。ホルムアルデヒドに対する全アミン類のモル比1.65～

1.9を使用すると好ましい、というのは1.9より低い比では組成物はより高い粘度及び結晶化に対するより大きな抵抗性を有している。好適な組成物の粘度は、プレポリマー類のそれにつり合い、或は近く、そのことは硬化剤とプレポリマーの混合を容易にする。好適範囲の反応物を使用する反応混合物の組成物は、縮合及び再配列の完結後に本質的に所望のジエー及びポリアミン混合物からなり、水蒸気又は真空蒸留が通常必要でないような少量の未反応モノアミン類を含んでいる。ホルムアルデヒドに対するモノアミンのモル比が1.65より大きいときは、三種のモノアミン類全部を使用することがしばしば望ましい、というのは生成物は、二種又は一種のモノアミンを使用したときよりも低い融点を通常有しているからである。

本発明のアミン類の混合物は、本質的に従来のジアミン硬化剤の場合と同じ方法で用いられる。これらはポリエーテル又はポリエステルグリコール類のいずれかに基づく末端イソシアネートプレポリマー類の硬化に特に有用である。硬化物及びポリウレタンフォームを製造するために該硬化剤を使用できる。しかしながら、フォームを製造する場合、ホルムアルデヒドに対する全アミンの比の下限は、1.3であつてよい。そして2-クロルアニリンが使用される只一つのアミンであるとき、この比は1.8を越えるべきではない。ある場合特にアミン硬化剤が非常に粘性であるときには、酸の中和後にポリオールを硬化剤反応混合物に加えることは有利である。この方法は中和された反応物質から粘度の高いアミン硬化剤を分離するのをしばしば容易にする。

以下の実施例において部及びパーセントは特に断らない限り重量表示とする。

次の末端イソシアネートプレポリマーを実施例において使用する。

プレポリマーAは数平均分子量約1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1モルを1.6モルの2.4-トリレンジイソシアネートと反応させることによつて作られる。これは遊離-NOO含量約4.1%で、50℃におけるブルックフィールド(Brookfield)粘度が約6200 cpsである

ASTM

D-412 引張り強度、kg/cm<sup>2</sup>

・硬化物は次の方法によつて得られる。アミン硬化剤及びプレポリマーを混合する前に秤量し、その温度を実施例で指示された温度に調整する。プレポリマーを容器の中に入れ、液体硬化剤を出来るだけ急速に攪拌しながら添加する。攪拌は混合物が均一になるまで続け、この時混合物を予熱された、試験体を形成するために設計された鋳型中に注加する。鋳込成型用材料の硬化はオープンモールド法の場合にはオープン中で、クローズドモールド法の場合にはプレス中で加熱することによつて促進される。硬化時間及び温度は実施例で特定した通りである。実施例で報告されている「ボツド・ライフ」は混合の開始から混合物の粘度が高くなつて鋳型に注加出来なくなるまでに経過する時間である。

#### 比較例

2-クロルアニリン(510部)、97%硫酸(450部)及び水(850部)からなる混合物に、35~40℃で攪拌しながら37%水性ホルムアルデヒド(191部)を加えた。これらの量は2-クロルアニリン対ホルムアルデヒドのモル比1.7:1.0に相当する。30分以内に温度を85℃に高め、そして85~95℃で4時間保つた。次に反応混合物を500部の水に360部の水酸化ナトリウムを含んでいる溶液中に注入した。有機層を水層から分離し、そしてそれを等容量の熱水で洗浄した。150℃/0.5mmHgに於ける蒸留により有機相から水を除き、そして次に濾過した。蒸留中未反応の2-クロルアニリンは回収されなかつた。

生成物は平均分子量316を有していた。窒素に対する分析値は10.15%であり、そして計算された機能値は232であつた。熔融生成物を60℃に冷却し、そして60℃で攪拌すると、85分後に最初の結晶があらわれた。このことは、熔融物質の温度が60℃になる前に結晶を沈積する4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)と対照的である。

この実施例の硬化剤6.24部を60℃に於て前記のプレポリマーA 50部と混合し、その後100℃で3時間硬化することにより製造された硬化物は次の性質を有していた。

7

8

D-412	モジュラス、300%、 $\text{kg}/\text{cm}^2$	155
D-412	破断時そり、%	3
D-470	引裂き強度、D-470 $\text{kg}/\text{m}$	625
D-676	硬度、デュロメーター (Durometer) A	87
D-395	圧縮変形B、70℃/22時間、%	25
D-1054	バショア (Bashore) 弾性、%	40

ASTM D-412によつて得られる圧力変形 X 80℃に高め、そして80℃に於て5時間保つた。測定用には50.3cm/分のクロスヘッドスピード 約85部の水酸化ナトリウムペレットを反応物質に  
Dが用いられた。に加え、そして有機層を水層から分離した。有機

## 実施例 1

2-クロルアニリン(190.5部)、0-トルイジン(53.5)、37%塩酸(197部)及び水(400部)からなる混合物に、37%水性ホルムアルデヒド(80部)を10℃に於て攪拌しながら加えた。0-トルイジン対2-クロルアニリンのモル比は1:3でありそして全モノアミン対ホルムアルデヒドのモル比は2:1である。ホルムアルデヒドの添加後、温度を30分以内に X 10 相を熱水で洗浄し、そして120℃/2mmHgに  
おける蒸留により乾燥した。生成物は72-85℃の溶融範囲を有していた。それは、4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)の如き妨害された先行技術の硬化剤より少ない結晶化傾向を示した。この物質9.2部を100℃に於てプレポリマー75部と混合し、そして100℃で3時間硬化させると、次の性質をもつた硬化物が得られた。

## ASTM

D-412	引張り強度、 $\text{kg}/\text{cm}^2$	197
D-412	モジュラス、300%、 $\text{kg}/\text{cm}^2$	108.5
D-470	引裂き強度、 $\text{kg}/\text{m}$	1160
D-676	硬度、デュロメーターA	84

## 実施例 2

2-クロルアニリン(127部)、37%塩酸(100部)及び水(300部)からなる混合物に、37%水性ホルムアルデヒド(80部)を25-30℃に於て攪拌しながら加えた。反応物質を25-30℃に於て15分間攪拌し、次に0-トルイジン(107部)、及びさらに37%塩酸を加えた。全アミン対ホルムアルデヒドのモル比は2:1である。反応物質を30分以内に80℃に加熱し、そして80℃に於て5時間保つた。83部の水酸化ナトリウムを加えることにより電荷を中和した。有機層を分離し、そして熱水で2回洗浄した。

約201部の生成物を0.4mmHgで蒸留した。最初の留分は沸点189℃を有するジアミン類155部であつた。この留分は84-100℃の融点を有しており、そしてガスクロマトグラフィーで測定すると約50%の3-メチル-2-クロル-4,4'-メチレンジアニリン、30%の4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン)及び20%の4,4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)を含有していた。

## 実施例 3

2-クロルアニリン(382.5部)、0-トルイジン(107部)、97%硫酸(445部)及び水(650部)からなる混合物に、36.6%の水性ホルムアルデヒド(198部)を40-50℃に於て攪拌しながら加える。これらの量は0-トルイジン対2-クロルアニリンのモル比1:3及び全モノアミン対ホルムアルデヒドのモル比1.65:1に相当した。次に温度を1時間以内に85℃に高め、そして反応物質を85-90℃で2時間保つた。400部の水中に360部の水酸化ナトリウムを含んでいる溶液を加えることにより反応物質を中和した。有機層を分離し、そして90℃に於て1000部の水で2回洗浄した。1mmHgの圧力下で120℃に加熱することにより有機層を乾燥させ、そして濾過した。モノアミンは回収されなかつた。

生成物は50℃に於て5700cpsのブルックフィールド粘度を有しており、そして平均分子量は325であつた。アミノ基窒素に対する分析

9

値は10.6%であり、そして計算された機能値は2.46であつた。

室温で12週間放置した後にも結晶化の徴候を何ら示さなかつた。

#### ⑦特許請求の範囲

1 2-クロルアニリンを含有しているモノアミン反応物を鉍酸の存在下でホルムアルデヒドと縮合させ、その際全アミン対ホルムアルデヒドのモル比は1.35~2.0:1であり、そして鉍酸対モノアミン反応物のモル比は0.5~2.0:1であり、<sup>10</sup> 10 特 公 昭41-9536  
そしてモノアミン反応物が、2-クロルアニリン 特 公 昭40-4625  
が20モル%以上、0-ートルイジンが80モル% 特 公 昭40-4824  
以下であり、該0-ートルイジンはアニリンで一部 特 公 昭45-18152

10

置換されてもよく、且つ0-ートルイジン対2-クロルアニリンのモル比が0.1~1対1であるものからなることを特徴とする末端イソシアネートポリマー類に対して適度の反応性を持ち、特に  
5 塗装作業における使用に有用なアミン硬化剤の製造法。

#### ⑧引用文献

10 特 公 昭41-9536  
特 公 昭40-4625  
特 公 昭40-4824  
特 公 昭45-18152